

Thema | 염료감응 나노결정 태양전지

1. 서론

박 남 규
한국전자통신연구원
기반기술연구소 책임연구원

태양전지(photovoltaic cell 또는 solar cell)는 광기전 효과(photovoltaic effect)에 의해 태양빛에너지를 전기로 직접 변환시키는 전기 발생 장치이다. Photovoltaic의 “photo”는 빛을 의미하는 그리스어 “phos”로부터 유래 되었으며, “volt”는 볼타전지를 발명한 전기연구의 개척자 Alessandro Volta 의 이름을 따온 것이다. 따라서 “photo-voltaic”이란 “light-electricity”를 의미하게 된다. 이미 우리 생활의 중요한 한 부분을 차지하고 있는 태양전지는 간단하게는 시계, 계산기 등의 전원으로 이용되며 크게는 위성 통신 등 항공 우주 분야의 전기 에너지원으로 사용된다. 최근 유가 급등, 화석연료의 고갈 위기, 이산화탄소 배출 규제 등은 태양전지와 같은 무공해 대체에너지의 필요성을 더욱 부각시키고 있다.

태양전지의 역사는 1839년 당시 19세의 프랑스 물리학자 Edmond Becquerel이 처음으로 금속 전극과 전해질로 구성된 셀이 빛에 노출될 경우 매우 적은 양의 전류가 발생한다는 광기전 효과를 발견하면서부터 시작 된다[1]. 이후 1873년 고체 셀렌(Se)의 광전도도 현상이 영국의 Willoughby Smith에 의해 보고된 후, 1883년 미국의 Charles Fritts 는 고체 셀렌을 이용하여 약 1 - 2%의 에너지 변환효율 (태양빛 에너지를 전기 에너지로 변환시키는 비율) 을 갖는 태양전지를 발명했다. 실리콘 태양전지의 연구 개발은 1918년 폴란드 과학자 Czochralski 의 단결정 실리콘 성장법 개발 이후 활기를 띠기 시작하였다. 1954년 AT&T 벨 연구소의 Chapin, Fuller, Pearson에 의하여 처음으로 결정성 실리콘 물질을 이용하여 4.5%의 에너지 변환 효율을 갖는 실용 가능한 태양전지가 개발되면서 본격적인 고효율 태양전지 개발의序幕이 시작되었다.

태양전지의 실용화는 호프만전자(Hoffman Electronics) 사에 의해 1958년 뱅가드 1호 위성(지름 16cm 무게 1.5 kg의 소형 위성으로 1958년 3월 17일에 발사되었다) 에 장착되면서 시작되었다. 당시 사용된 실리콘 태양전지는 에너지 변환효율이 9% 이며, 모듈의 출력 파워는 0.1 W로 5 mW 백업 송신기용으로 8년간 사용되었다. 호프만전자는 2년 뒤인 1960년 에너지 변환효율을 14%까지 올렸다.

석유에 의존하던 1970년대 초까지만 해도 태양전지는 먼 미래의 에너지원으로 그 중요성을 실감하지 못했지만, 1973년과 1979년 두 차례의 오일 쇼크는 태양전지의 중요성을 한층 부각시키는 계기가 되었다. 현재 많은 석유회사들이 태양전지 연구개발 및 생산에 참여하고 있는 이유도 이러한 데서 연유한 것이다. 1990년 초 대두되었던 이산화탄소에 의한 온실효과의 심각성과 1997년 일본 교토에서 지구 온실화 방지를 위한 이산화탄소 발생량의 규제를 위한 교토의정서(Kyoto Protocol)는 그린 에너지의 필요성과 함께 태양전지의 상용화를 가속화하는 계기가 되었다. 1950-60년대 태양전지가 단순히 미래 에너지원으로 생각되었다면, 21세기 들어와서는 주 에너지원의 하나로 태양전지의 중요성이 부각되고 있음에 의심의 여지가 없다.

태양표면의 온도는 약 6,000 °C이며, 200 nm에서 400 nm 파장의 에너지를 방출하게 되는데, 대부분이 가시광선 파장(400 nm - 800 nm)에 해당하는 에너지를 방출한다. 태양의 수명은 앞으로 약 50억년으로 추정되기 때문에 태양은 거의 영구적인 에너지원이 된다. 지구 대기층에 도달하는 평균 태양에너지는 매초 1,367 W/m²이다. 대기권에 의한 흡수, 굴절 그리고 반사에 의해 소실되는 에너지를 고려할 경우 지구표면에 도달하는 에너지량은 매초 800 - 1,000 W이며, 연간 태양에너지의 총량으로 환산하면 795,000 × 10¹² kWh이다. 이는 전 세계가 연간 소비하는 총량(82.83 × 10¹² kWh)에 비해 10,000배에 해당된다. 보다 현실적인 표현을 빌면, 10%의 에너지 변환 효율을 갖는 태양전지로 지구 전체의 0.1%만 채워도 인류가 사용하는 에너지원을 전부 공급할 수 있게 되는 것이다.

2. 에너지변환 기술

에너지는 상호 변환될 수 있는데, 그림 1에서 보는 바와 같이 빛에너지를 화학에너지로 변환하는 기술이 잘 알려진 광합성(photosynthesis)에 해당하며, 거꾸로 어두운 밤에 빛을 낼 수 있는 반딧불은 루세피린이라는 화학물질이 빛으로 변환되기(chemiluminescence) 때문이다. 휴대폰을 구동시키

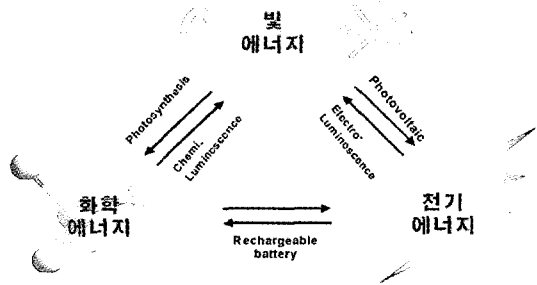


그림 1. 빛에너지, 전기에너지 및 화학에너지 간에 상호 변환이 가능한 기술들.

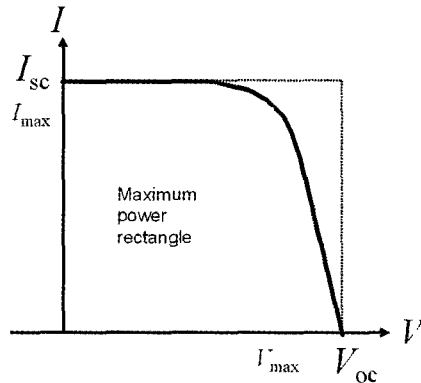


그림 2. 태양전지 전류-전압 특성 곡선.

는 배터리는 전기에너지를 화학에너지로 저장하였다가 다시 전기에너지로 변환시키는 소자이며, LED(light emitting diode)와 같은 발광소자는 전기에너지를 빛으로 변환시키는 기술을 이용하는 것이다. 빛에너지를 전기로 변환하여 발전(electricity generation)을 가능케 하는 기술이 태양전지(solar cell 또는 photovoltaic) 기술이다. 태양전지는 무한의 태양 에너지원을 무상으로 이용할 수 있기 때문에 유한의 화석연료를 대체할 수 있는 미래 에너지원이 될 수 있다.

빛(태양)에너지가 전기에너지로 변환되는 효율은 표준 global AM 1.5 조건(1000 W/m²)에서 입사된 광자가 전자로 변환되는 효율을 백분율로 표시한 것이다. Xe 램프를 이용하여 global AM 1.5 표준 조건에 가까운 조건하에서 태양전지에 forward bias 전압을

인가하면 그림 2과 같은 전류-전압 곡선을 얻게 된다.

에너지변환효율(η)은 입사된 빛에너지(P_{in})에 대한 발생된 전기에너지(P_{out}) 비의 값으로, 다음 식 1과 같이 표현된다. 여기서 FF는 fill factor로서 그림 2에서 보는 바와 같이 전류-전압 곡선이 사각형에 가까이 갈수록 fill factor 특성이 향상된다.

$$\eta = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{I_{max} \times V_{max}}{P_{in}} = \frac{I_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_{in}} \quad \text{--- (1)}$$

3. 태양전지의 종류와 작동원리

태양전지는 구성하는 물질에 따라 실리콘, 화합물 반도체와 같은 무기소재로 이루어진 태양전지, 나노결정 산화물 입자 표면에 염료가 흡착된 염료감응형 태양전지(dye-sensitized solar cell), 그리고 유기분자(donor-acceptor)로 이루어진 태양전지로 나눌 수 있다. 또한 태양전지의 셀 구조에 따라서는 반도체 pn 접합형 과 반도체/액체 광전기화학형(photoelectrochemical) 태양전지로 나눌 수 있다. 염료감응형 태양전지는 광전기화학형에 속하며, 유기분자형은 pn 접합형과 유사하다.

3.1. 무기 태양전지

반도체 접합 태양전지는 n-형 반도체와 p-형 반도체를 접합하여 제조된 것이다. n-형 반도체는 전자(electron) 전달체 역할을, p-형 반도체는 홀(hole) 전달체 역할을 한다. 그림 3은 n-형과 p-형 물질간의 접합에 따른 밴드로 본 태양전지 작동 원리 및 구조를 나타내고 있다.

그림 3에서 보는 바와 같이 태양전지를 구성하는 반도체의 띠틈격 에너지(bandgap energy: 전도띠에너지(E_{CB})와 원자가 띠틈격 에너지(E_{VB})간의 에너지 차이)보다 큰 에너지를 갖는 광자(photon)를 태양전지가 흡수하게 되면 전자(electron)-정공(hole) 쌍이 형성되고, 전자는 구축된 전기장(built-in electric field)에 의해 접합부를 거쳐 n-형 반도체 전극으로 이동하여 합선회로(short-circuit) 상에서 전류를 발생하게 된다. 전압은 개방회로(open-circuit) 상에서 두 반도체의 밴드에너지 차이에 의해 결정된다.

반도체 접합 태양전지는 대개 띠틈격 에너지가

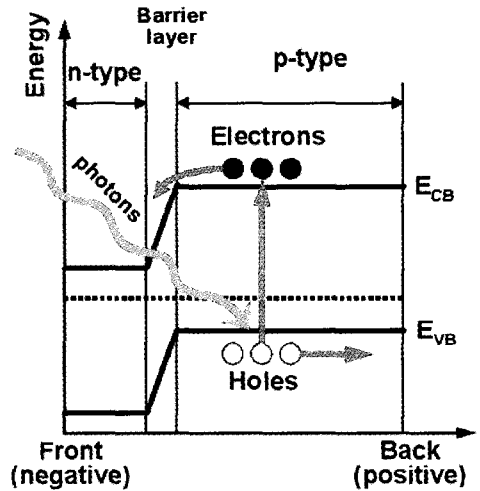
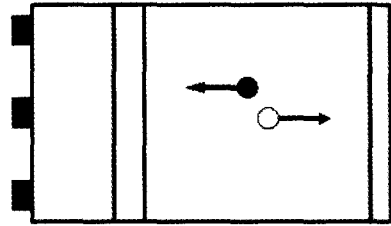


그림 3. 반도체 pn 접합 태양전지 셀 및 밴드구조.

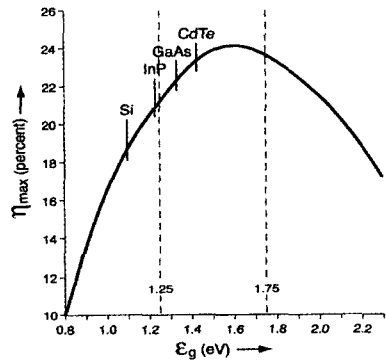


그림 4. 반도체 띠틈격 에너지에 따른 이론적인 에너지 변환 효율.

1.1 - 1.8 eV 인 물질들을 사용하는데, 현재까지 상품화 되었거나 연구되고 있는 물질로는 실리콘, CuInSe2 (CIS) 및 CdTe와 같은 II-VI족 화합물 그리고 GaAs와 같은 III-V 족 화합물 등이다. 그림 4는 이론적인 에너지변환효율(η)과 띠틈격 에너지(E_g) 간

의 상관관계를 보여 주고 있다. 그림 4에서 보는 바와 같이 띠틈격 에너지가 약 1.25 eV - 1.75 eV 사이의 반도체 물질들이 우수한 에너지변환 효율을 보인다. 그러나 실험적인 에너지변환 효율은 물질의 순도, 제조공정 등에 많은 영향을 받는다.

3.2. 유기 태양전지

3.2.1. 유기분자형

1990년대 중반부터 주로 연구되기 시작한 유기화합물 태양전지는 전자주개(electron donor D 또는 종종 hole acceptor로 불림) 특성과 전자받개(electron acceptor A) 특성을 갖는 유기물질로 구성되어 있는 것을 특징으로 하고 있다. 그림 5는 D-A 물질간에 이질접합(heterojunction)형 구조를 갖는 유기화합물 태양전지의 작동원리와 분산이질접합(dispersed heterojunction)형 셀에서 전자와 홀 이동 현상을 보여주고 있다. 이질접합 이외에도 단일 유기물질층이 두 금속사이에 위치하는 균질접합(homojunction)형도 연구된 바 있다. 유기물 D-A 접합 태양전지에서 전자받개는 무기 반도체의 n-형 물질, 전자주개는 p-형 물질의 성질에 해당하며, 고체 물질의 밴드 구조를 가지지는 않지만, 전자-홀 쌍 형성 및 전이과정에 의한 광기전 효과는 앞서 소개한 무기화합물 반도체 접합 태양전지와 유사하다.

최근 연구되고 있는 유기고분자 태양전지는 전도성고분자(D)/풀러렌(A) 계, 전도성고분자(D)/전도성고분자(A) 계 및 유기고분자(D)/나노무기물(A) 계 태양전지로 나눌 수 있다. 전도성고분자/풀러렌 계 태양전지는 전자주개 성질을 갖는 poly(phenylene vinylene) (PPV) 유도체 화합물에 대하여 주로 연구되고 있으며[2-3], 최근 poly [2-methyl, 5-(3, 7 dimethyl-octyloxy)]-p-phenylene vinylene (MDMO-PPV)을 전자주개로 한 시스템은 AM 1.5 측정조건 (100 mW/cm²)에서 2.5%의 에너지 변환 효율을 보였다[3]. 고분자(D)/고분자(A) 구조에서는 CN-PPV 를 전자받개(A)로 사용하고, 전자주개는 MEH-PPV 또는 polythiophene 유도체인 POPT를 이용한 태양전지 연구가 보고된 바 있다[4]. 에너지 변환효율은 AM 1.5 조건에서 약 1.9% 정도로 아직 낮은 수준이다. 유기고분자/나노무기물 구조 태양

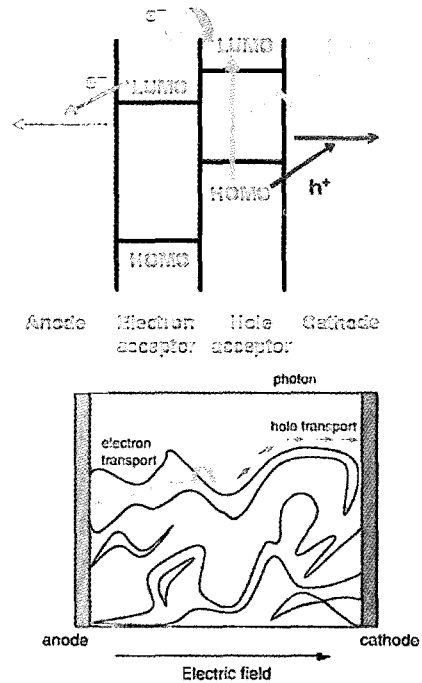


그림 5. D-A 구조를 갖는 이질접합 유기화합물 태양전지 작동원리. LUMO는 전자가 비어있는 가장 낮은 분자궤도, HOMO는 전자가 채워진 가장 높은 분자궤도의 약자이며 반도체의 전도띠와 원자가띠에 해당될 수 있다. 화살표들은 전자 또는 홀의 이동을 나타내고 있음. 아래 그림은 분산형 D-A 구조에서 전기장에 의한 전자 이동을 보여주고 있음.

전지의 예로 poly (3-hexylthiophene) (P3HT)을 전자주개(홀 전도체)로, 나노봉 CdSe 를 전자받개 (전자 전도체)로 한 시스템이 연구되었다[5]. 특히 CdSe나 나노 입자 형상(morphology)에 따라 광전 변환 양자 효율이 달라지는 현상이 발표되었다.

3.2.2. 염료감응형

반도체 접합 태양전지와는 달리 광합성 원리를 이용한 고효율의 광전기화학적 태양전지가 최근 소개되었다. 1991년 스위스 Gratzel 그룹에서 보고한 염료감응 나노입자 산화물 광전기화학 태양전지[6]는 에너지 변환 효율이 비정질 실리콘 태양전지에 버금가는 높은 에너지 변환 효율과 함께 매우 저렴한 제조단가로 인하여 연구계 및 산업계의 비상한

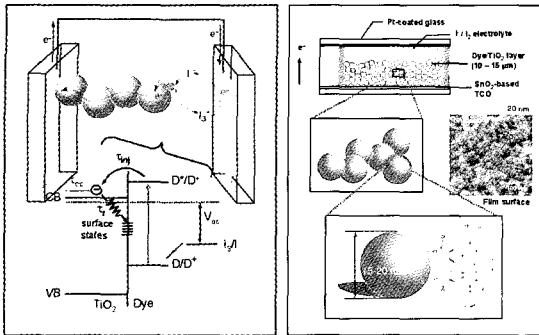


그림 6. 염료감응 태양전지 작동원리(왼쪽) 및 셀 구조(오른쪽).

관심을 모으고 있다.

그림 6는 염료감응 태양전지의 작동 원리 및 셀 구조를 보여주고 있다. 표면에 염료 분자가 화학적으로 흡착된 n-형 나노입자 반도체 산화물 전극에 태양 빛(가시광선)이 흡수되면 염료분자는 전자-홀 쌍을 생성하며, 전자는 반도체 산화물의 전도띠로 주입된다. 반도체 산화물 전극으로 주입된 전자는 나노입자간 계면을 통하여 투명 전도성막으로 전달되어 전류를 발생 시키게 된다. 염료 분자에 생성된 홀은 산화-환원 전해질에 의해 전자를 받아 다시 환원되어 염료감응 태양전지 작동 과정이 완성 된다.

빛 에너지를 흡수한 루테늄계 염료는 바닥상태(ground state)에서 들뜬상태(excited state)로 전이($d \rightarrow \pi^*$ transition)한 후 두 가지 과정을 거쳐 전자주입이 이루어진다: 열화 되지 않은 단일항 들뜬상태(nonthermalized singlet excited state S^*)로부터 반도체 전도띠로 전자주입 되는 과정과 내부 진동-이완 과정을 거쳐 삼중항 들뜬상태(triplet excited state T^*)로 이동된 열화전자(thermalized electron)가 주입되는 과정. 이때 전자주입(τ_{inj})은 펨토초 내지 피코초의 매우 빠른 속도로 주입되며, 산화된 염료는 수 나노초 내에 재생된다. 반면 전자가 표면상태(surface state)를 거쳐 전해질로 손실되는 재결합(recombination 또는 back reaction) 속도(τ_r)는 마이크로-밀리초로 다소 느리기 때문에 대부분의 광전자는 반도체 전도띠로 주입되어 전자전달에 참여하여 광-전기 에너지 변환효율이 우수하며, 아울러 장기 안정성 또한 우수함이 실험적으로 증명되었다[7].

4. 염료감응 태양전지 최신 연구개발 동향

염료감응 태양전지 기술은 다양한 학문영역이 퓨전되어 있는 종합과학이다. 투명전도성 필름 기술은 반도체 및 재료과학 분야에 속하며, 나노결정 산화물을 합성하고 전극 구조를 설계하기 위해서는 무기화학 및 나노과학에 대한 지식이 필요하다. 염료 설계 및 합성은 유기 또는 유기금속화학에 대한 이해가 요구되며, 산화-환원 전해질은 전기화학 및 고분자과학과 밀접한 관계가 있다. 광전자 전달 메커니즘을 이해하기 위해서는 물리, 물리화학 또는 광화학의 기초가 필요하다. 염료감응 태양전지 셀 및 모듈 제조공정은 공업화학 또는 화학공학 분야와 관련성이 있다. 이와 같이 다양한 기술 분야가 종합된 염료감응 태양전지의 최신 연구개발 동향을 그림 7에서 보와 바와 같이 태양전지를 구성하는 핵심 요소 기술 분야별로 분석하였다.

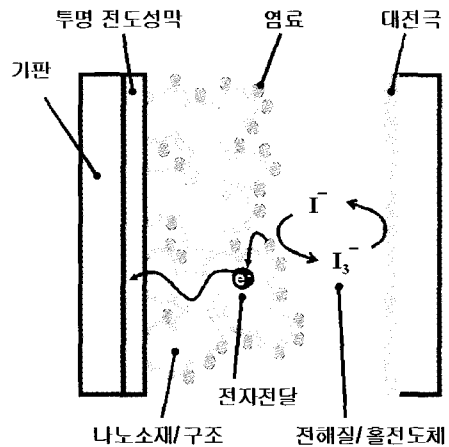


그림 7. 염료감응 태양전지를 구성하는 주요 핵심 요소 기술 분야.

4.1. 나노결정 소재 및 전극구조

염료를 흡착할 수 있는 전극 소재는 띠틈격 에너지가 큰 반도체 나노결정 (직경 15-20 nm) 산화물을 사용한다. 나노 크기의 물질을 사용하는 이유는 입자 크기 감소에 의한 비표면적 증가로 보다 많은 양의 광감응 염료분자를 흡착시킬 수 있기 때문이다.

입자의 크기가 수 나노미터 이하로 지나치게 작게 되면 염료 흡착량은 증가하지만, 반면 표면상태 수가 증가하여 재결합 자리를 제공하게 되는 단점도 가지고 있다. 따라서 입자크기 (size), 형상 (morphology), 결정성(crystallinity) 그리고 표면상태(surface state)를 조절하는 기술은 염료감응 태양 전지에서 중요한 연구 테마 중의 하나가 될 수 있다.

염료감응형 태양전지용 나노 반도체 산화물을 선택할 때 가장 먼저 고려해야 할 부분은 전도띠 에너지 값이다. 반도체의 전도띠 에너지는 염료의 LUMO 보다 낮아야 한다. 현재 가장 많이 사용되는 산화물은 TiO_2 로서 루테늄계 염료(상업적인 이름으로 N3, N719가 가장 많이 사용 됨)의 LUMO 에너지 보다 약 0.2 eV 낮은 곳에 TiO_2 전도띠 에너지가 위치하고 있다. 따라서 염료감응 태양전지 전극용 산화물을 선택할 경우 산화물의 전도띠 에너지 값을 우선적으로 고려하여야 한다. 그림 8에 각종 산화물의 이론 및 실험적 전도띠 에너지를 도시하였으며, 염료감응 태양전지용 전극으로 사용 가능한 산화물의 종류 및 전도띠 에너지도 함께 나타내었다.

지금까지 연구되어온 산화물은 주로 TiO_2 , SnO_2 ,

ZnO , Nb_2O_5 등이다. 이들 물질 가운데 지금까지 가장 좋은 효율을 보이는 물질은 TiO_2 로 알려져 있다. TiO_2 는 세 가지 상(phase)이 알려져 있는데, 저온에서 안정한 아나타제(anatase) 상, 고온에서 안정한 루타일(rutile) 상 그리고 브루카이트(brookite) 상이 존재한다. 수십 나노 크기를 갖는 아나타제 TiO_2 는 수 열합성법으로 제조 가능하며, 저온에서도 안정한 루타일 TiO_2 는 상온 근처에서 가수분해법에 의해 제조할 수 있다. 그림 9는 전형적인 나노결정 아나타제 TiO_2 필름과 루타일 TiO_2 필름의 주사현미경(SEM)

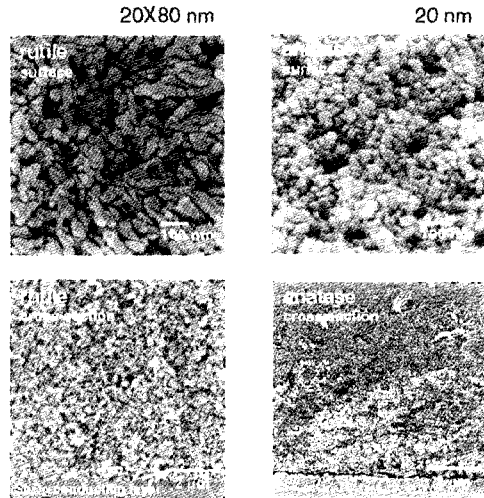


그림 9. 아나타제 및 루타일 TiO_2 필름의 표면 및 단면 SEM 사진.

사진을 보여주고 있다[8]. 표면 및 단면 사진을 보면 아나타제 TiO_2 필름은 20 nm 직경을 갖는 구형의 입자가 매우 조밀하게 채워져 있는 반면 루타일 TiO_2 필름은 직경 20 nm, 길이 약 80 nm의 나노 막대형 모양의 입자가 다소 엉성하게 채워져 있다. 두 필름의 광전류-전압 특성을 보면 아나타제 TiO_2 필름이 루타일 필름보다 광전류가 더 많이 생성되는데 이는 구형의 아나타제 필름이 루타일에 비해 비표면적이 더 크기 때문에 염료분자가 단위부피당 더 많이 흡착된 결과이다.

입자가 필름 내부에 채워진 상태는 광전자 전달에도 영향을 미치게 되는데, short-circuit 조건에서

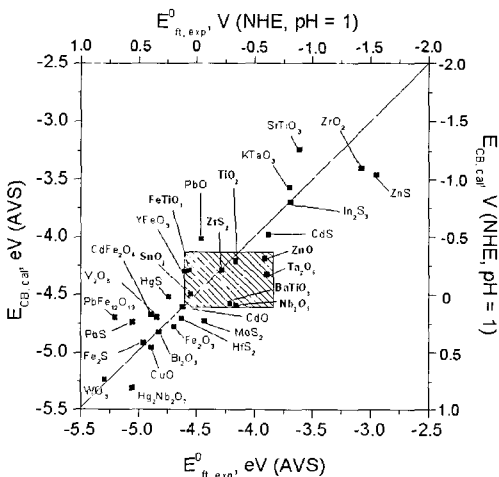


그림 8. 이론적으로 구한 산화물의 전도띠 에너지(ECB) 및 실험적으로 얻은 flat band potential(Eft). 빗금 친 부분은 염료감응 태양전지용 전극으로 사용 가능한 물질의 전도띠 에너지 영역 임.

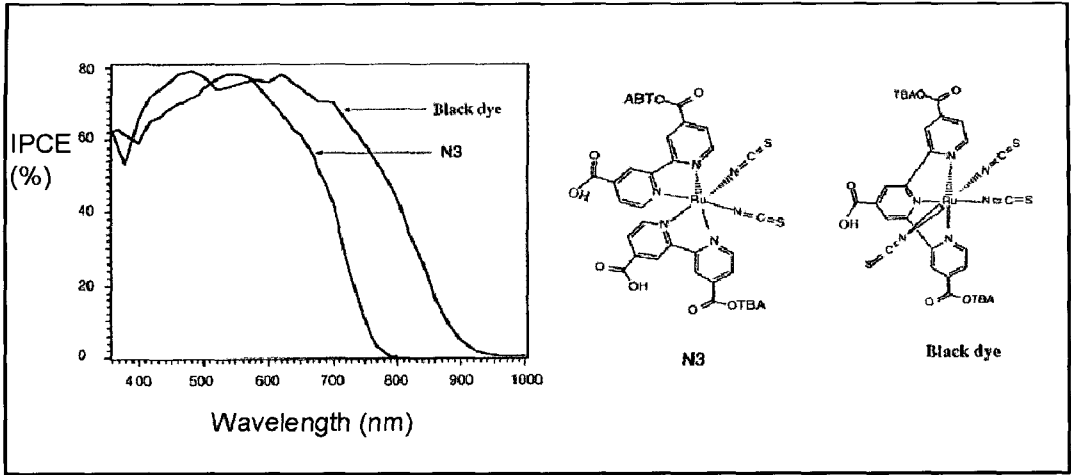


그림 10. N3 (RuL₂(NCS)₃; L = *cis*-4,4'-dicarboxyl-2,2'-bipyridine) 및 N749 (RuL(NCS)₃; L = 2,2,2''-terpyridyl-4,4'4''-tricarboxylate) 염료의 구조와 태양전지에 사용할 경우 IPCE 비교 스펙트럼. black dye 가 N3 에 비하여 광전류 생성량이 많다.

빛세기를 변화시키면서 측정한 시간상수로부터 구한 전자 확산계수(electron diffusion coefficient) *ffm* 비교한 결과 조밀한 구조를 갖는 아나타제 필름에서 전자전달이 더 빠르게 진행되고 있음을 알 수 있다. 이와 같이 염료감응 태양전지의 나노입자 산화물 전극을 제조할 때 고려해야 할 사항은 입자의 모양(morphology)과 입자가 채워진 필름의 구조를 제어하는 기술이 필요하다.

4.2. 염료

염료감응 태양전지에 사용되는 염료는 루테튬계 유기금속화합물, 유기화합물 그리고 InP, CdSe 등의 양자점 무기화합물이 알려져 있다. 지금까지 알려진 염료 중에는 루테튬계 유기금속화합물이 가장 우수한 것으로 보고되고 있다. 루테튬계 염료 중에서 대표적인 것으로 붉은색을 띄는 N3(N3 염료는 수소가 4개 있으며, 이 중 2개가 *terabutyl ammonium* 이온으로 치환된 것을 N719로 명명함)와 검은색의 N749 염료가 있다. 그림 10에 N3와 N749의 구조와 이들 염료로 구성된 태양전지의 IPCE(incident photon-to-current conversion efficiency; 파장 함수로서 광자를 전류로 변환 시키는 효율) 특성을 비교하였다[9].

일본의 Hironori Arakawa 그룹에서는 루테튬과 같은 금속이온을 함유하지 않은 순수 유기물 염료에 대한 합성 및 광전변환 특성에 관한 연구를 하고 있으며, 쿠마린계 물질의 유도체를 합성하고 염료감응 태양전지용 염료로 응용한 결과 NKX-2311 로 명명된 염료는 순수유기물 염료로는 매우 높은 약 5.2%의 에너지변환 효율을 보여주었다[10]. 하지만 순수 유기물의 경우 빛과 열에 불안정한 것이 문제가 된다. 따라서 빛과 열 안정성이 확보될 경우 가격 측면에서 경쟁력이 우수한 소재가 될 수 있다.

최근에는 루테튬계 염료분자의 bipyridyl 리간드에 긴 사슬의 hydrocarbon을 붙혀 친유성(hydrophobic) 특성을 부여한 Z-907 염료가 개발되었는데, 전해질을 액체형에서 고분자로 바꾸게 되면 매우 유용한 염료로 사용될 수 있다. Z-907 염료와 PVdF계 겔형 고분자 전해질을 사용한 염료감응 태양전지는 AM 1.5 (100 mW/cm²)에서 6% 이상의 에너지변환 효율을 보였으며, 80 °C 고온 조건에서 약 1000 시간 테스트한 결과 초기 변환효율의 94%를 유지하는 우수한 열 안정 특성을 보였다.

루테튬계 염료, 쿠마린계 유기염료 외 흥미로운 염료로서 고분자로 된 염료가 최근 발표되었다. 폴리시리오펜 유도체로된 고분자 염료를 TiO₂ 표면에

흡착하여 전류-전압 특성을 평가한 결과 AM 1.5 (100 mW/cm²)에서 약 1.5%의 에너지변환 효율을 보였다[11].

N3 염료는 두개의 bipyridyl 리간드에 4개의 카르복실 산(COOH) 기가 결합되어 있는데, 수소는 상대적으로 큰 다른 양이온으로 치환 가능하다. 따라서 수소가 1개에서 4개까지 모두 4가지 유도체가 가능한데, 염료분자에 수소가 많을수록 광전류는 높지만, 광전압과 fill factor 특성이 저하되어 전체 에너지 변환 효율에 나쁜 영향을 미친다는 결과가 발표되었다[12].

4.3. 전해질 및 홀전도체

염료감응 태양전지용 전해질은 I⁻/I₃⁻ 와 같이 산화-환원 종으로 구성되어 있으며, I⁻ 이온의 source로는 LiI, NaI, 알칼리암모늄 요오드 또는 이미다졸리움 요오드 등이 사용되며, I₃⁻ 이온은 L를 용매에 녹여 생성시킨다. 전해질의 매질은 acetonitrile 과 같은 액체 또는 PVdF와 같은 고분자가 사용될 수 있다. I⁻ 는 염료분자에 전자를 제공하는 역할을 하고 산화된 I₃⁻ 는 대전극에 도달한 전자를 받아 다시 I⁻ 로 환원된다. 액체형의 경우 산화-환원 이온 종이 매질 내에서 신속하게 움직여 염료의 재생을 원활하게 도와주기 때문에 높은 에너지변환 효율이 가능하지만, 전극간의 접합이 완벽하지 못할 경우 누액의 문제를 가지고 있다. 반면 고분자를 매질로 채택할 경우에는 누액의 염려는 없지만 산화-환원 종의 움직임이 둔화되어 에너지변환 효율에 나쁜 영향을 줄 수 있다. 따라서 고분자 전해질을 사용할 경우에는 산화-환원 이온 종이 매질 내에서 신속하게 전달될 수 있도록 설계하는 것이 필요하다. 고분자 전해질용 소재로는 polyacrylonitrile (PAN)계, poly(vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) (PVdF) 계, 아크릴-이온성 액체 조합, pyridine 계, poly(ethyleneoxide) (PEO) 등이 연구되었다.

PEO 계 전해질의 예로서 poly(epichlorohydrin-co-ethylene oxide) 고분자와 NaI/L를 이용한 전해질을 사용한 염료감응 태양전지는 AM 1.5 (100 mW/cm²) 조건에서 1.6%의 에너지변환 효율을 보였다[13]. 나노입자 산화물을 고분자와 혼합한 나노

복합지트형 전해질이 M. Gratzel 그룹에서 개발되었는데, 15 nm 크기를 갖는 fumed 실리카 입자를 이미다졸계 이온성 액체와 혼합한 유무기 복합 겔형 전해질을 사용한 염료감응 태양전지는 AM 1.5 (100 mW/cm²) 조건에서 7%의 높은 변환 효율을 보여주고 있다[14].

염료감응 태양전지를 고체화 하는 또 한가의 기술은 홀 전도체를 이용하는 방법이다. 홀 전도체를 사용할 경우에는 전해질을 사용하지 않기 때문에 고체화가 더욱 용이하게 된다. 홀 전도체로는 CuI, CuSCN 과 같은 무기소재, polypyrrole 과 같은 유기소재가 가능하다. 홀 전도체를 염료감응 태양전지에 적용할 경우 높은 홀 전도도가 구현될 수 있도록 홀 전도층 필름 구조를 설계 및 제작해야 한다. 홀 전도성 물질이 염료분자가 흡착된 TiO₂ 필름의 나노 동공에 채워 넣는 방법은 습식 또는 전기화학 법으로 가능하다. 그러나 나노 동공속에 우수한 홀 전도 특성을 갖는 무기소재 필름을 형성하기는 쉽지 않다. 1998년 M. Gratzel 그룹에서 이러한 문제를 해결하기 위하여 비정질의 spiro 유도체인 OMeTAD 홀 전도체를 이용한 고체 염료감응 태양전지가 개발되었다(그림 11).

TiO₂/dye/OMeTAD 형 고체 염료감응 태양전지

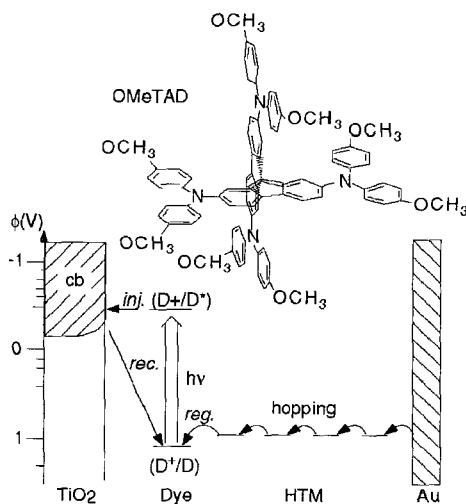


그림 11. OMeTAD 홀 전도체를 이용한 고체형 염료감응 태양전지 구조.

는 IPCE 측정결과 520 nm 가시광 파장에서 33%의 광전변환 양자효율을 보였다[15].

무기 홀 전도체 CuI를 나노 동공에 채워 넣기 위한 효과적인 방법 중의 하나로 이온성 액체를 이용하는 방법이 보고되었다[16]. CuI를 순수한 유기용매에 녹인 용액을 사용할 경우는 매우 낮은 광전변환 특성을 보이는 반면, 이온성 액체를 CuI 용액에 첨가한 용액을 사용하여 홀 전도성 필름을 만들 경우, 전류 및 전압이 급격히 향상됨을 알 수 있다. SEM 분석 결과 이온성 액체는 CuI의 결정성장을 억제하여 나노 동공에 효과적으로 채워지도록 도와주는 역할을 하는 것으로 밝혀졌다.

4.4. 광전자 전달

염료감응 태양전지에서 많이 연구되고 있는 분야 중의 하나가 광전자 전달에 관한 연구이다. 염료분자에 의한 생성된 광전자는 나노입자 반도체로 주입되고, 반도체 계면을 통하여 확산되고 전도성 전극으로 수집된다. 전도성 전극으로 전자가 이동할 때 표면상태에 전자가 잡혀 전해질로 흘러가는 재결합 과정에 의한 전자의 손실도 예상된다. 속도론적인 측면에서 보면 그림 12에서와 같이 광전자의 반도체 전도띠로 주입되는 속도상수 τ_{inj} , 전도띠 아래 분포하는 표면상태에 전자가 붙잡히는 (trap) τ_t , 트랩된

전자가 다시 전도띠로 환승하는 (detrap) τ_{dt} , 변도체 네트워크를 통하여 전도성기판(TCO)에 수집 (charge collection)되는 τ_{cc} , 그리고 광전자가 전자받개 성질을 갖는 전해질의 이온종 또는 산화된 염료와 재결합(recombination)하는 τ_r 속도상수 등이 관여하고 있다[17].

염료로부터 발생된 광전자 반도체로 주입되는 과정은 femto에서 pico 초로 매우 빠르다. 광전자가 TCO 에 수집되는 과정은, 반도체에 주입된 전자가 아무런 방해받지 않고 나노입자 네트워크를 통하여 전달되기 보다는 수많은 표면상태에 트랩 되거나 또는 열적으로 전도띠로 다시 방출되는 detrapp 과정을 경험하게 된다.

전자의 확산속도는 필름의 모폴로지에도 영향을 받는데, 필름의 porosity를 임의로 조절하여 전자확산 계수를 조사한 결과 porosity가 클수록 즉 나노입자가 조밀하게 채워지지 않을 수록 확산계수가 감소하게 되며, 이러한 실험으로부터 확산계수(D)는 필름의 porosity(P)와 $D \propto |P - 0.76|^{0.82}$ 의 상관관계가 있음을 유도하였다[18].

4.5. 전도성 기판

투명전도성 기판으로 사용되는 물질은 Sn-doped In₂O₃ (ITO), F-doped SnO₂ (FTO), ZnO 등 다양하다. 염료감응 태양전지에서 수십 마이크로미터 두께의 나노입자 산화물 전극을 투명전도성 기판에 만들기 위해서는 고분자를 포함하는 슬러리 코팅을 500 °C 정도에서 열처리 하여야 한다. 따라서 염료감응 태양전지용 투명전도성 기판은 온도 안정성을 고려하여 선택해야 한다. 염료감응 태양전지에 범용적으로 사용되는 투명전도성 물질은 F-doped SnO₂ 이다.

유리 기판 대신 플렉시블 기판을 사용하여 유연성 있는 염료감응 태양전지를 개발하고자 하는 노력이 최근 시도되고 있다. 상업적으로 쉽게 구할 수 있는 플라스틱 전도성 기판은 ITO가 코팅되어 있다. 유사한 목적으로 저온에서 높은 투과도와 전기전도도를 갖는 투명전도성 소재를 염료감응 태양전지에 응용하고자 하는 노력이 시도되고 있다. 예를 들면 금속 박막이 산화물 박막 사이에 샌드위치된 다층 투명전도성 기판이 염료감응 태양전지에 응용되었

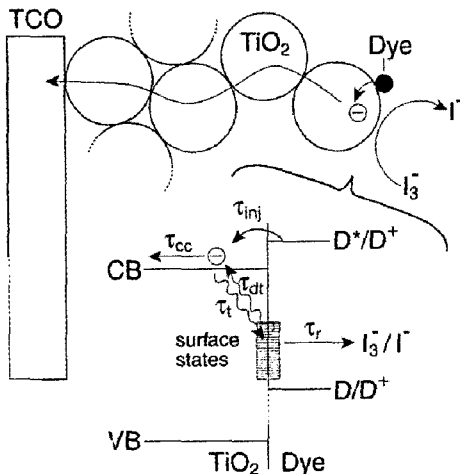


그림 12. 염료감응 태양전지에서 가능한 광전자의 경로들.

다. Ag 박막이 TiO₂ 박막 사이에 있는 TAT 전도성 기판을 ITO 및 FTO 와 비교한 결과 이들 기판보다 우수한 광전 특성을 보였다.

저온에서 우수한 전도성을 나타낼 수 있는 소재 중의 하나로 In-Zn-O 산화물이 존재한다. Zn_mIn_{2-3m}O_{3+m} 화학식에서 Zn 원소가 24.5% 정도 존재하는 IZO 물질이 우수한 전기전도 특성을 보인다. IZO 투명 전도성 기판을 염료감응 태양전지에 적용한 예가 최근 보고되었는데, 기존 FTO에 비하여 광전류가 40% 이상 증가되는 효과가 있음이 보고되었다[19].

5. 염료감응 태양전지 산업동향

염료감응 태양전지의 상용화 추진은 유럽은 INAP, Solaronix, ECN 등에서, 호주는 STI (sustainable technologies international) 가 주도하고 있으며, 미국은 Konarka, Dupont, GE 등에서 진행 중이다. 이중 STI는 연간 0.5 MW 규모의 라인을 갖추고 호주정부 지원 아래 시범설치 단지를 조성하고 있으며(그림 13), 미국의 Konarka는 플라스틱 유기 염료감응 태양전지 모듈을 검토하고 있다.

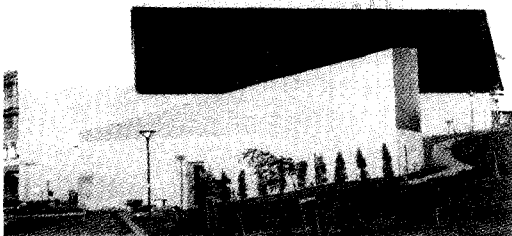


그림 13. 호주 에너지센터 CSIRO 에 설치된 염료감응 태양전지 모듈.

일본에서는 색소증감형 태양전지라는 명칭으로 염료감응형 태양전지의 상용화 기술개발이 활발하게 추진되고 있으며, 2010년 이내에 염료감응 태양전지의 실용화가 이루어질 전망이다. 염료감응 태양전지 개발에 참여하고 있는 기업으로는 샤프, 도시바, 도요타, 후지쿠라를 비롯하여 50여개 이상의 업

체가 참여하고 있다.

일본의 경우, 2004년 2월 현재 염료감응 태양전지 연구개발에 관련된 대학은 50개 이상이며, 대기업을 포함하여 약 50개 이상의 기업에서도 개발사업을 추진 중에 있다. 일본의 염료감응 태양전지에 대한 관심도는 특허 출원으로부터 간접적으로 알 수 있는데, 1999년까지만 해도 연 평균 10편에도 못 미치는 특허가 2000년을 시작으로 매년 120 편에 가까운 특허가 출원되고 있다. 이는 곧 염료감응 태양전지의 실용성이 크게 부각되고 있음을 단적으로 보여주고 있다.

6. 국내 연구개발 현황

국내의 경우 아직 상품화를 목표로 개발하는 기업은 없으나, 대기업에서 연구개발에 높은 관심을 보이고 있으며, 일부 기업에서는 탐색 연구를 수행 중이다. 국가 출연연구 기관의 경우 ETRI(한국전자통신연구원)에서 염료감응 태양전지 연구를 선도하고 있으며, KIST(한국과학기술연구원), KRICT(한국화학연구원), KERI(한국전기연구원) 등에서도 활발한 연구개발을 수행하고 있다.

ETRI는 2000년도 국내에서는 처음으로 염료감응 태양전지 기술을 개발하여 이 기술을 소개하여 국내 학·연의 연구개발 활동을 활성화 하는데 일익을 담당하였으며, 현재 관련기술 수준은 국내 최고 수준이며, 국제적으로도 손색이 없는 기술을 확보하고 있다. ETRI 는 염료감응 태양전지의 고효율화 연구, 투명 태양전지 창 제조기술, 플렉시블 태양전지 기술 등을 개발 중이다. 참고로 그림 14는 ETRI에서 개

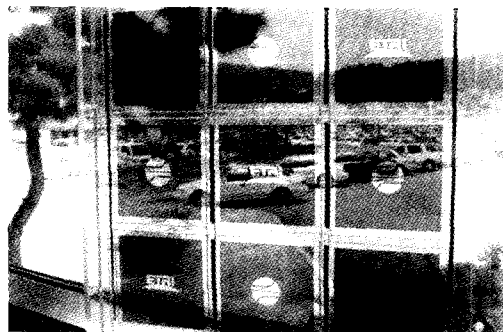


그림 14. 염료감응 투명 태양전지 창.

발한 염료감응 투명 태양전지 모듈이다.

7. 기술개발 및 시장 전망

태양전지는 현재 에너지변환 효율과 가격이라는 두 가지 측면에서 기술 개발이 이루어지고 있다. 항공 우주와 같은 특수 목적에 사용되는 태양전지는 가격 측면보다 에너지 변환효율을 높이기 위한 방향으로 기술 개발이 추진되고 있으며, 범용적으로 화석연료를 대체하는 대체에너지 개념의 태양전지는 제조단가를 낮추는 방향으로 기술 개발이 진행되고 있다. 그림 15는 에너지 변환 효율에 관한 기술 발전도표이다. 그림에서 보는 바와 같이 고효율의 태양전지는 주로 갈륨비소계와 단결정 실리콘계 물질을 사용하고 있으며, 가시광선 뿐 아니라 적외선 영역의 빛을 흡수하기 위한 서로 다른 반도체 물질간 적층구조(tandem) 셀을 개발하고 있다. 하지만 고효율 태양전지는 매우 고가이기 때문에 범용적인 용도로는 사용이 거의 불가능하며, 대부분 특수목적에 이용되고 있다.

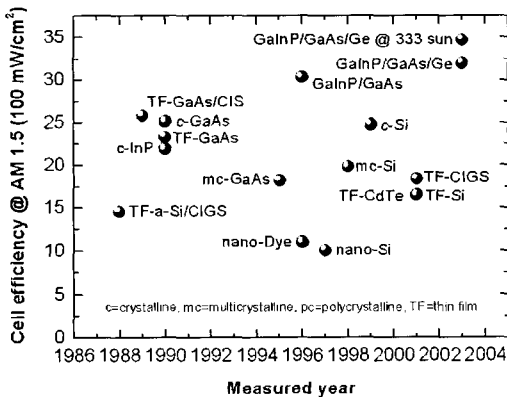


그림 15. 태양전지 단위 셀의 에너지 변환효율 기술 발전도.

보다 범용적인 목적에 부합하기 위해서는 저가의 태양전지 개발이 필요하다. 실리콘 물질을 이용할 경우 고가의 단결정 대신 저가의 다결정 및 비정질 실리콘 태양전지 개발에 관심을 가지고 연구 개발이 진행되고 있다. 하지만 다결정이나 비정질 경우 에

너지 변환 효율이 단결정에 비해 매우 낮은 것이 흠이다. 따라서 이러한 문제를 해결하기 위하여, 즉 높은 효율과 함께 가격을 낮추기 위하여 단결정을 박막화 하여 이를 태양전지 제조에 이용하는 연구가 진행되고 있다. 가격 면에서 현재 시판되는 단결정 실리콘 태양전지는 제조단가가 약 3-4\$/Wp 이상으로 비싼 편이다. 비정질 실리콘의 제조단가 또한 공공전기 요금 수준인 1\$/Wp 이하 수준으로 맞추어야 하는 상황을 만족시키지는 못하고 있다. 따라서 제조단가를 대폭 절감하기 위해서는 값싼 원재료를 사용하는 유기계 태양전지 또는 염료감응 태양전지의 개발에 초점이 맞추어지고 있다. 그림 28에서 보는 바와 같이 나노구조 산화물과 광감응 염료로 구성된 염료감응 나노 태양전지는 비정질 실리콘 태양전지의 효율에 버금가는 높은 에너지변환 효율과 매우 저렴한 제조단가 그리고 장기안정성을 가지므로 실용성이 검증된 차세대 태양전지로서 일본, 유럽 등에서 현재 차세대 태양전지 품목으로 개발되고 있다.

태양전지 주요 시장으로는 인공위성(Satellites), 오지 산업용 (Remote Industrial), 통신 (Telecommunications), 용수(Water Pumping), 오지 주거지역(Remote communities), 가정용주택(Solar Home Systems), 기타주변기기(계산기, 시계, 팬, 장난감, 배터리 등) 등이다. 이중 통신관련 분야 (이동통신, 위성통신 등)에 태양전지가 가장 많이 이용되고 있다. 제조사별 세계시장 점유율 (2000년 기준)을 살펴보면 일본의 교세라(Kyocera)와 샤프(Sharp)가 전세계 시장의 30%를 점유하고 있으며, 영국의 BP Solar 가 약 15% 점유하고 있다. 국가별 연간 태양전지 선적 실적 (2000년 기준)은 일본 (40%), 미국 (30%), 유럽 (23%), 기타국가 (7%) 순이다. 세계시장 규모를 분석한 결과 1995년 - 2000년 사이 년 평균 29% 성장세를 보였으며, 1999년은 전년도에 비해 30% 증가했고, 2000년은 1999년에 비해 무려 43% 급성장 추세였다. 설치 형태로는 전력연계형(grid-connected)이 독립형(stand-alone)보다 상대적으로 큰 폭의 성장세를 보이고 있다.

지멘스 솔라는 2010년에 태양전지 연 매출이 약 1 GW 규모가 될 것으로 예측하였다. 그러나 최근 시장조사 전문기관에 의하면 2003년에 이미 0.7 GW

수준을 넘어섰으며 매년 30-40% 이상의 급성장을 고려할 경우 2010년에는 10 GW 생산에 300억불 시장이 형성 될 것으로 전망하고 있다(그림 16).

8. 결론

태양에너지로부터 단위면적 당 생성할 수 있는 전력량이 일본은 평균 3.5 - 4 kWh/m²으로 한국의 4 - 4.5 kWh/m² 보다 낮지만, 정부 주도하에 태양전지 연구 개발을 꾸준하게 해 오고 있다. 유럽의 대부분 국가들도 한국의 경우보다 예상 발전량이 더 좋지는 않다. 그럼에도 불구하고 일본, 유럽, 미국 등은 정부 주도하에 태양전지 개발 프로그램을 활발히 진행하고 있다. 선진국에서 국가 주도하에 태양전지 개발에 앞장서고 있는 이유는 유가 인상, 화석연료의 고갈, 지구 온난화 방지 그리고 우주개발에 태양전지가 미래의 가장 확실한 에너지원임에 의심할 여지가 없기 때문이다. 우리나라는 태양에너지로부터 전기에너지를 얻을 수 있는 좋은 조건을 가지고 있기 때문에 태양전지 시장의 훌륭한 후보 지역이 될 수 있다.

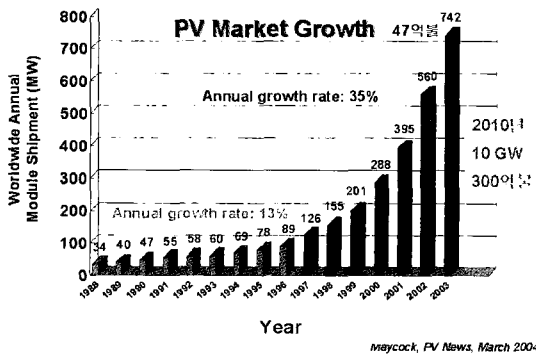


그림 16. 태양전지 세계시장 규모.

염료감응 나노결정 태양전지가 1991년 발표될 때만 하여도 당시 실리콘 태양전지 가격의 1/5 수준이었다. 실리콘 태양전지는 이후 생산 및 판매의 증가로 가격이 지속적으로 하락하였다. 따라서 2003년 현재 염료감응 태양전지는 실리콘 태양전지의 1/3 - 1/2 수준이다(염료감응 태양전지 모듈 효율이 6% 일때 실리콘 태양전지의 1/2 수준이며, 9% 일때 1/3

수준임). 이것은 염료감응 태양전지 시장이 아직 형성되지 않았음에도 불구하고 여전히 가격경쟁력이 우수하다는 것을 입증하는 것이다. 또한 향후 시장이 형성될 경우 염료감응 태양전지의 경제적 가치가 높음을 시사하고 있다. 염료감응 태양전지에 대한 국가 기술력 제고와 상품개발을 위해서 조속한 인력 및 시설인프라 구축과 정부 및 기업의 과감한 투자가 필요한 시점이다.

참고 문헌

- [1] <http://www.eren.doe.gov/pv/history.html>
- [2] J. J. M. Halls, K. Pichler, R. H. Friend, S. C. Moratti, A. B. Holmes, "Exciton diffusion and dissociation in a poly(p-phenylenevinylene) /C60 heterojunction photovoltaic cell", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 68, p. 3120, 1996.
- [3] S. E. Shaheen, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, F. Padinger, T. Fromherz, J. C. Hummelen, "2.5% efficient organic plastic solar cells", *Appl. Phys. Lett.*, Vol. 78, p. 841, 2001.
- [4] G. Yu and A. J. Heeger, "Charge separation and photovoltaic conversion in polymer composites with internal donor/acceptor heterojunctions", *J. Appl. Phys.*, Vol. 78, p. 4510, 1995.
- [5] W. U. Huynh, J. J. Dittmer, and A. P. Alivisatos, "Hybrid nanorod-polymer solar cells", *Science*, Vol. 295, p. 2425, 2002.
- [6] B. O'Regan and M. Gratzel, "A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films", *Nature*, Vol. 353, p. 737, 1991.
- [7] A. Hinsch, J. M. Kroon, R. Kern, I. Uhlenndorf, J. Holzbock, A. Meyer, and J. Ferber, "Long-term stability of dye-sensitised solar cells", *Prog. Photovolt.: Res. Appl.*, Vol. 9, p. 425, 2001.
- [8] N.-G. Park, J. van de Lagemaat, and A. J. Frank, "Comparison of dye-sensitized rutile-

- and anatase-based TiO₂ solar cells", *J. Phys. Chem. B.*, Vol. 104, p. 8989, 2000.
- [9] M. Gratzel, "Mesoporous oxide junctions and nanostructured solar cells", *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, Vol. 4, p. 314, 1999.
- [10] K. Hara, T. Sato, R. Katoh, A. Furube, Y. Ohga, A. Shinpo, S. Suga, K. Sayama, H. Sugihara, and H. Arakawa, "Molecular design of coumarin dyes for efficient dye-sensitized solar cells", *J. Phys. Chem. B.*, Vol. 107, p. 597, 2003.
- [11] Y.-G. Kim, J. Walker, L. A. Samuelson, and J. Kumar, "Efficient light harvesting polymers for nanocrystalline TiO₂ photovoltaic cells", *Nano Lett.*, Vol. 3, p. 523, 2003.
- [12] Md. K. Nazeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Liska, and M. Gratzel, "Investigation of sensitizer adsorption and the influence of protons on current and voltage of a dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cell", *J. Phys. Chem. B.*, Vol. 107, p. 8981, 2003.
- [13] I. Montanari, R. Monkhhouse, J. Nelson, and J. R. Durrant, "Electron transfer dynamics in dye sensitized nanocrystalline solar cells using a polymer electrolyte", *J. Phys. Chem. B.*, Vol. 105, p. 7517, 2001.
- [14] P. Wang, S. M. Zakeeruddin, P. Comte, I. Exnar, and M. Gratzel, "Gelation of ionic liquid-based electrolytes with silica nanoparticles for quasi-solid-state dye-sensitized solar cells", *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 125, p. 1166, 2003.
- [15] U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. E. Moser, F. Weissortel, J. Salbeck, H. Spreitzer, and M. Gratzel, "Solid-state dye-sensitized mesoporous TiO₂ solar cells with high photon-to-electron conversion efficiencies", *Nature*, Vol. 395, p. 583, 1998.
- [16] Q.-B. Meng, K. Takahashi, X.-T. Zhang, I. Sutanto, T. N. Rao, O. Sato, A. Fujishima, H. Watanabe, T. Nakamori, and M. Uragami, "Fabrication of an efficient solid-state dye-sensitized solar cell", *Langmuir*, Vol. 19, p. 3572, 2003.
- [17] J. van de Lagemaat, N.-G. Park, and A. J. Frank, "Influence of electrical potential distribution, charge transport, and recombination on the photopotential and photocurrent conversion efficiency of dye-sensitized nanocrystalline TiO₂ solar cells: a study by electrical impedance and optical modulation techniques", *J. Phys. Chem. B.*, Vol. 104, p. 2044, 2000.
- [18] K. D. Benkstein, N. Kopidakis, J. van de Lagemaat, and A. J. Frank, "Influence of the percolation network geometry on electron transport in dye-sensitized titanium dioxide solar cells", *J. Phys. Chem. B.*, Vol. 107, p. 7759, 2003.
- [19] J.-G. Doh, J. S. Hong, R. Vittal, M. G. Kang, N.-G. Park, and K.-J. Kim, "Enhancement of photocurrent and photovoltage of dye-sensitized solar cells with TiO₂ film deposited on indium zinc oxide substrate", *Chem. Mater.*, Vol. 16, p. 493, 2004.

저|자|약|력



성명 : 박 남 규

◆ 학 력

- 1988년 서울대 화학교육과
이학사
- 1992년 서울대 대학원 화학과
이학석사
- 1995년 서울대 대학원 화학과
이학박사

◆ 경 력

- 1996년 ~ 1997년 ICMCB-CNRS(프랑스 응축상 물질연구소)
Post-Doc
- 1997년 ~ 1999년 NREL(미국 국립에너지연구소)
연구원
- 2000년 ~ 현재 한국전자통신연구원
기반기술연구소 책임연구원